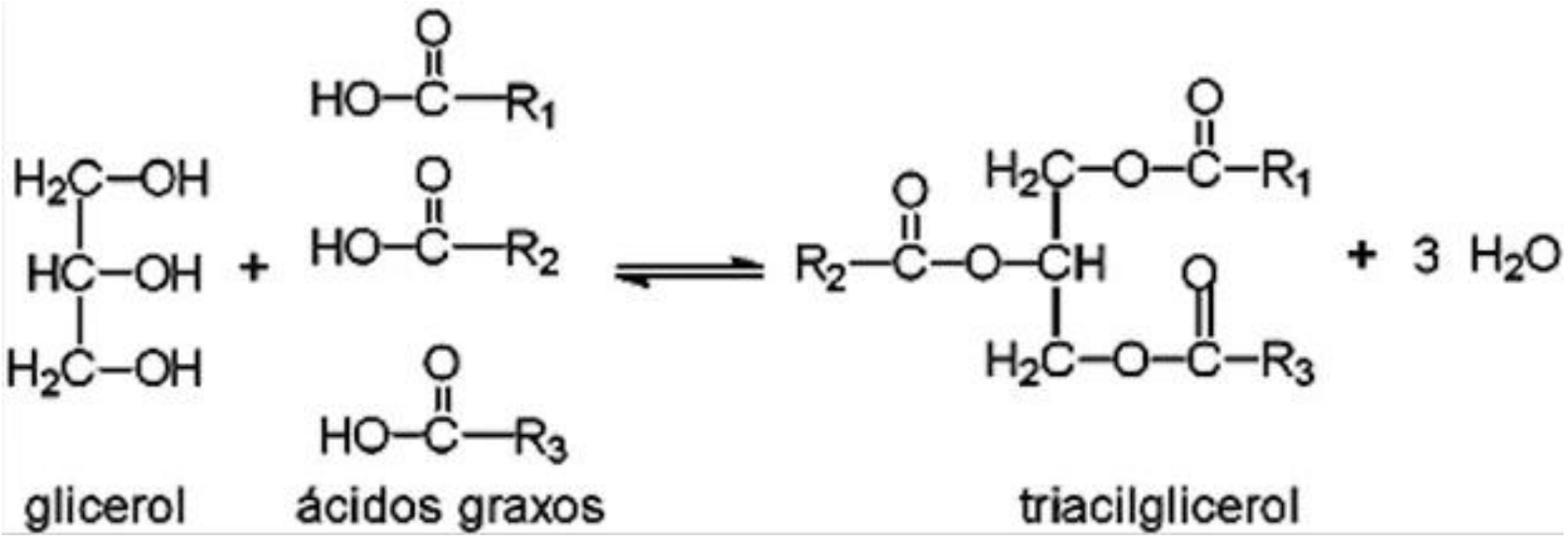
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
Tecnologia de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal

Introdução à Química de Óleos e Gorduras

Profa. Cristiane Hess de Azevedo Meleiro

Aula I

Reação



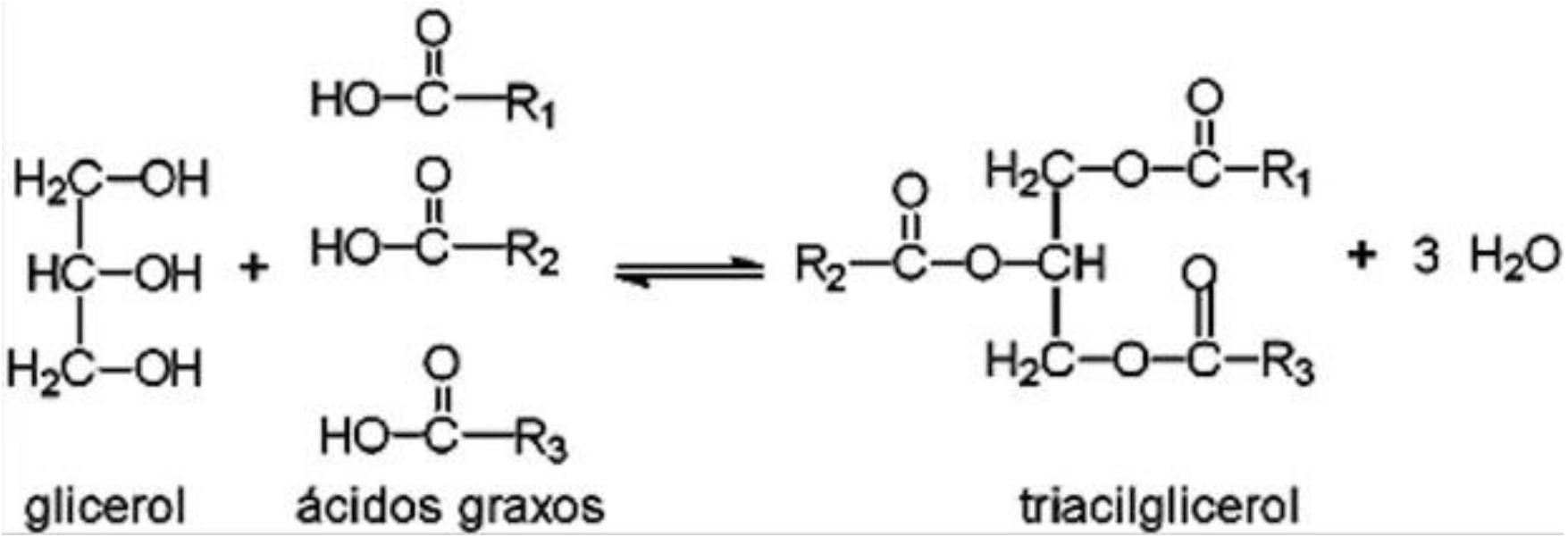
1 – Esterificação

2 - Hidrólise

Introdução:

- Insolúvel em água (hidrofóbico)
- Origem animal, vegetal e microbiana
- Formados predominantemente de produtos da condensação entre o **glicerol** e **ácidos graxos** chamados **triacilgliceróis** ou **triglicerídeos** (TG)
- Óleos e gorduras – Resolução n. 20/77 do CNNPA (Conselho nacional de normas e padrões para alimentos) – define a **temperatura 25^0C** como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras

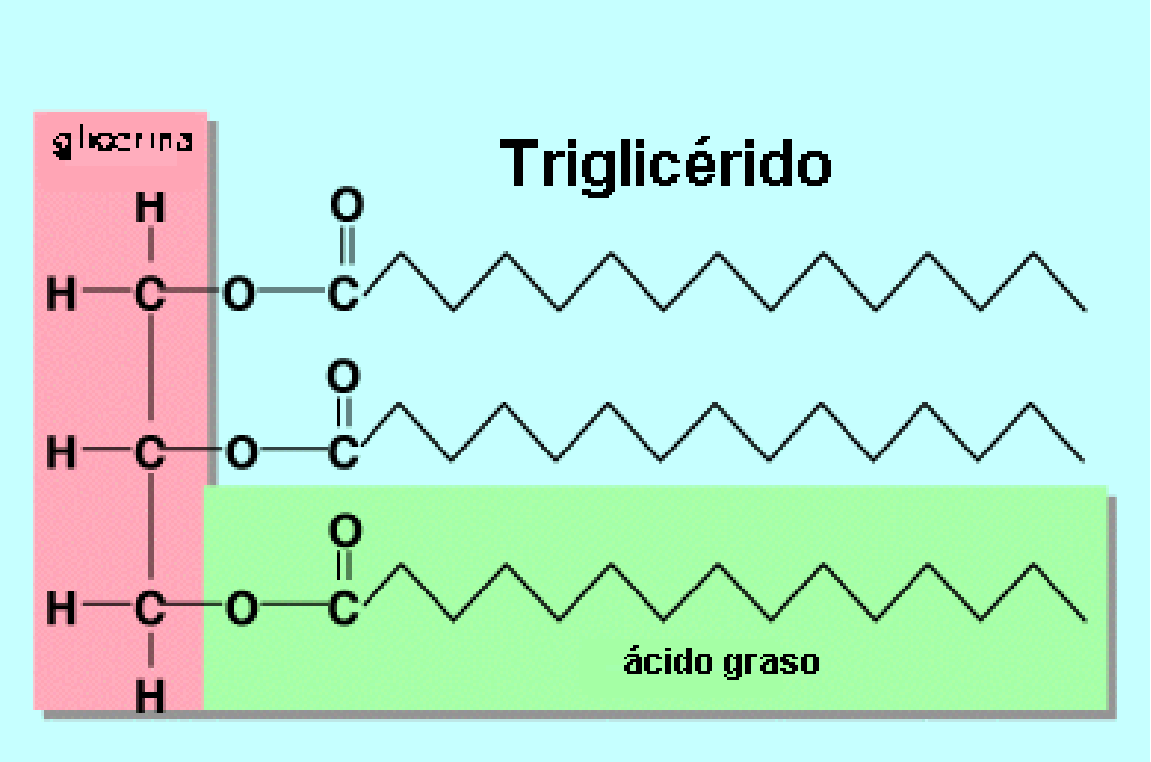
Reação



1 – Esterificação

2 - Hidrólise

Triacilglicerol



Introdução:

Ex.**Gorduras vegetais:** gordura de coco, babaçu, cacau, ...

Gordura animal: manteiga, banha, sebo, ...

Óleos vegetais: milho, soja, canola, ...

Azeites (óleos provenientes de frutos): azeite de dendê, azeite de oliva, ...

Composição de Óleo Vegetal Bruto

- Triacilglicerol (97%)
- Fosfatídeos
- Fitoesteróis
- Vitaminas
- Pigmentos
- Proteínas
- Carboidratos
- Ceras
- Hidrocarbonetos
- Traços de outras substâncias
- Metais (cálcio, magnésio, ferro, cobre, etc.)
- Produtos da degradação do triacilglicerol

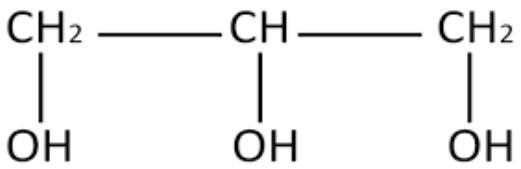
Composição e Estrutura dos Óleos e Gorduras

- **Glicerídeos**

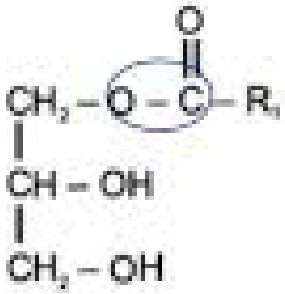
- ácidos graxos: - saturados
  - insaturados
- Triacilglicerol (TG)/Monoacilglicerol/Diacilglicerol

- **Não-glicerídeos**

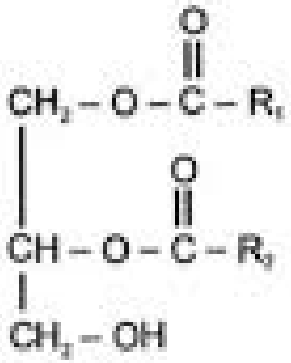
- Fosfatídeos
- Esteróis
- Ceras
- Hidrocarbonetos incolores
- Corantes
- Tocoferóis (vit. E)
- Vitaminas lipossolúveis (A, D e K)



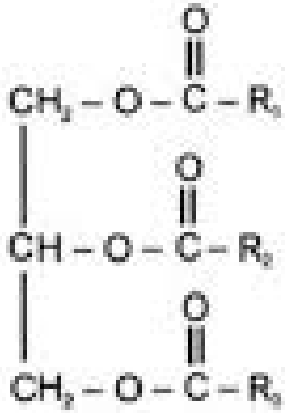
Glicerol



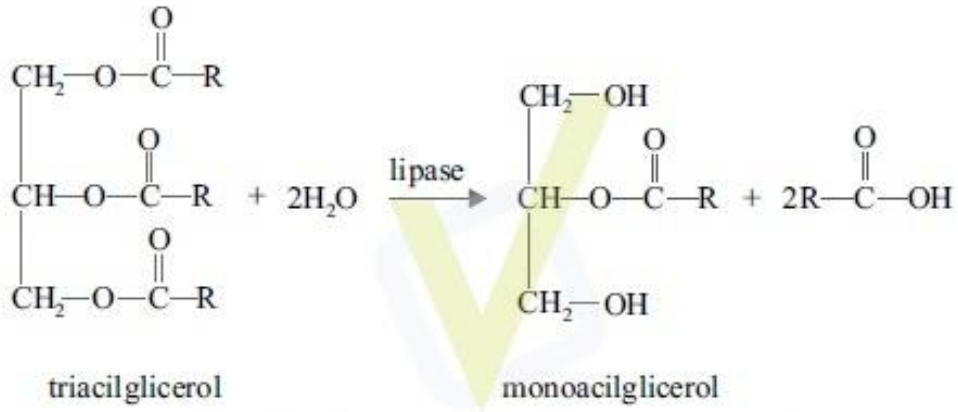
MONOACILGLICEROL



DIACILGLICEROL



TRIACILGLICEROL



triacilglicerol monoacilglicerol

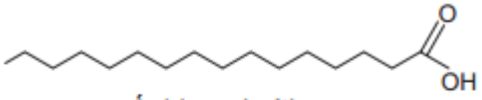
(David A. Ucko. *Química para ciências da saúde*, 1992. Adaptado.)

Ácidos Graxos

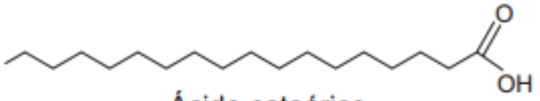
- Ácidos graxos livres ou esterificados
- 95% do peso molecular são TG
- Propriedades físicas, químicas e nutricionais dependem da natureza, número de átomos de carbono e posição das duplas ligações presentes nas moléculas
- Comprimento da cadeia (C4 – C24)
- Isomerias ***cis* (Z)** – mesmo lado e ***trans* (E)** – lados opostos

Ex. Oléico (C18:1 Z) – P.F. $16,3^0C$

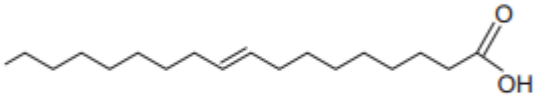
Elaídico (C18:1 E) – P.F. 44^0C



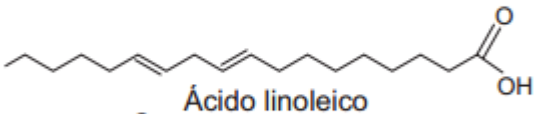
Ácido palmítico



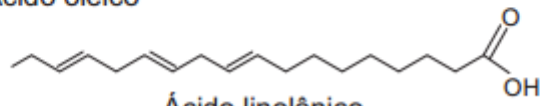
Ácido esteárico



Ácido oleico

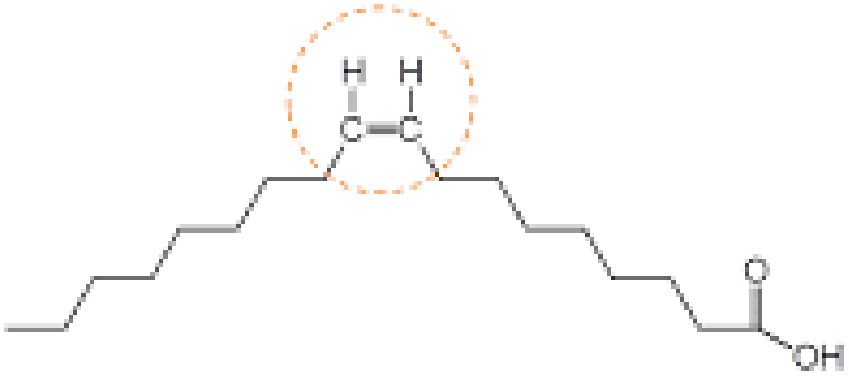


Ácido linoleico



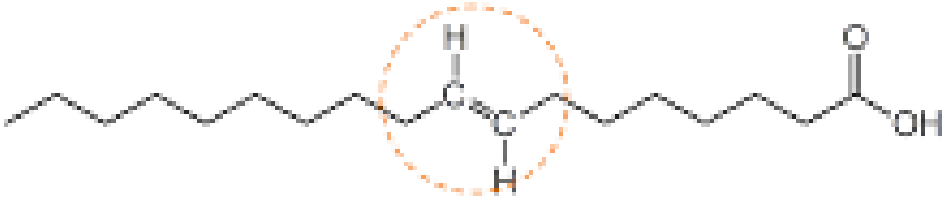
Ácido linolênico

Ácido graxo insaturado *cis*



hidrogênios do mesmo lado

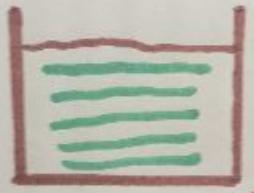
Ácido graxo insaturado *trans*



hidrogênios de lados opostos

Moléculas Espacialmente

Saturado



Moléculas Planas

//

Trans

Trans → Plana

Ponto de fusão maior

Insaturado

Moléculas Quebradas

//

Cis

Ponto de fusão menor

Ácidos Graxos Saturados

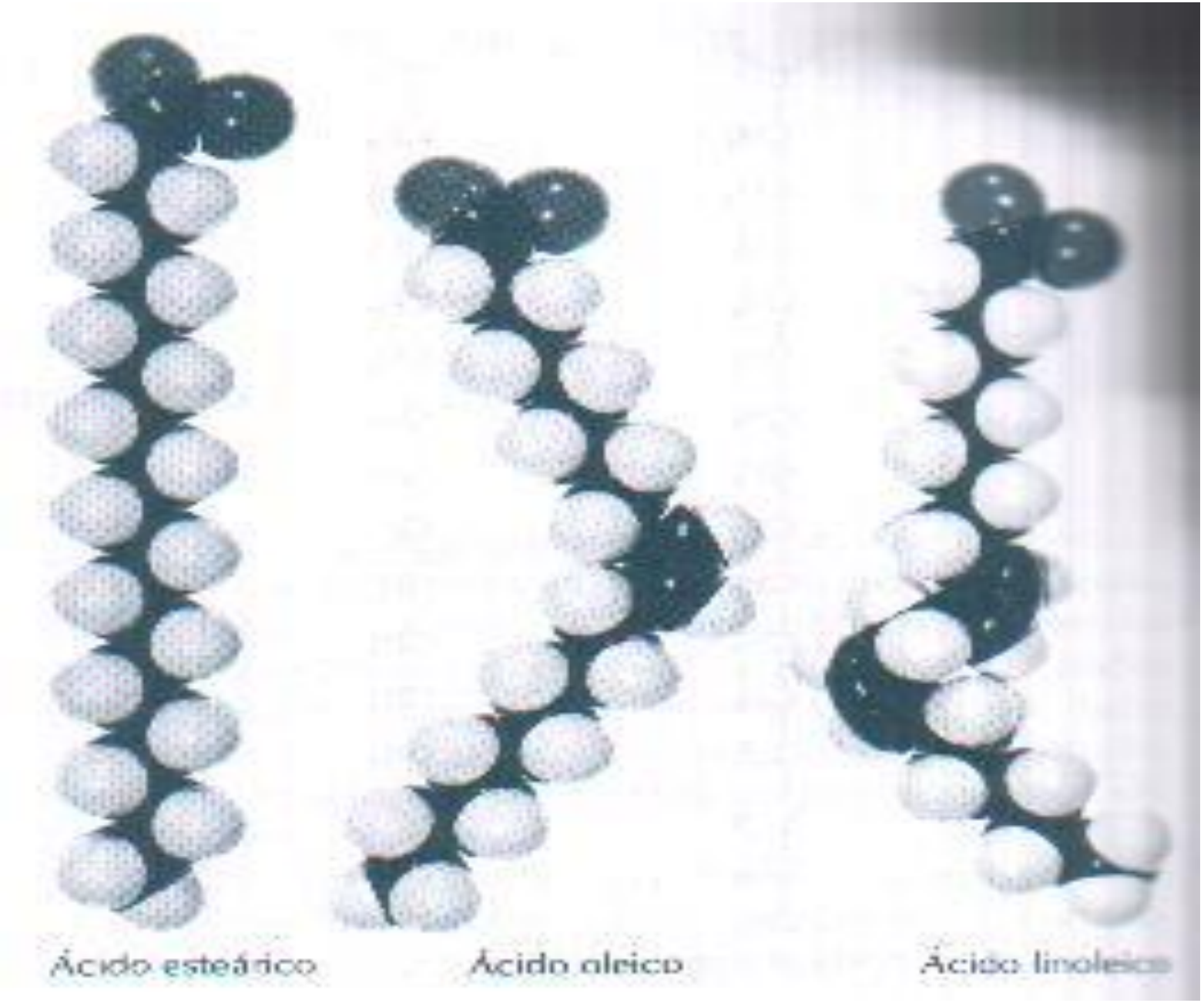
- Ausência de ligações duplas na cadeia
- Mais estáveis frente ao processo degradativo da rancidez autoxidativa
- Ácidos graxos saturados com mais de C24 raramente em óleos comestíveis, comum em ceras
- Aumento da cadeia leva ao aumento do ponto de fusão

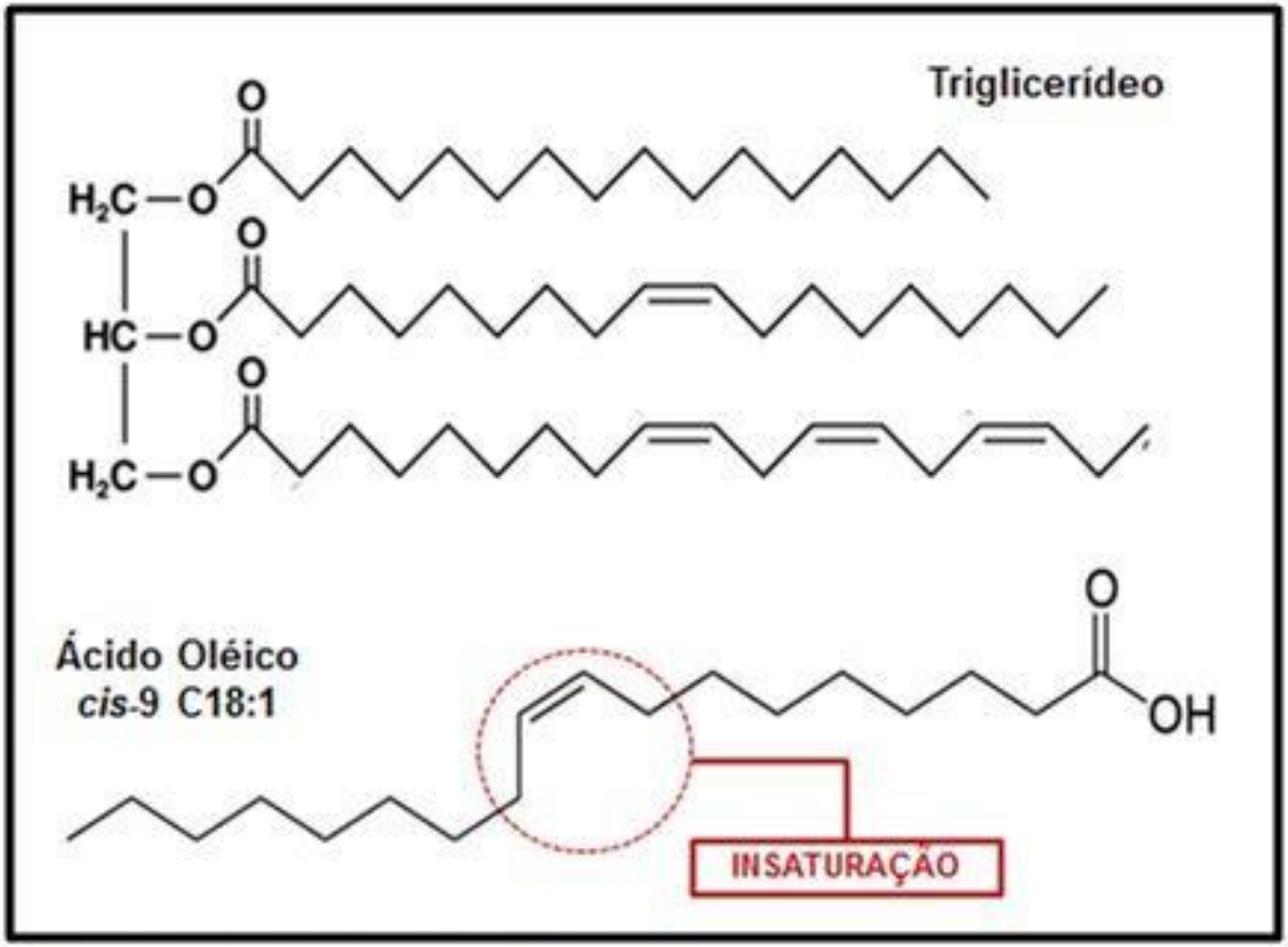
Exemplo – AGs saturados

Números de carbono	Nome trivial	Fontes
12	Láurico	babaçu, coco
14	Mirístico	coco (15-30%), gordura do leite (8-12%)
16	Palmítico	Dendê (30-50%), gordura de cacau (25%) e gordura do leite (25 – 40%)
18	Esteárico	Manteiga de cacau (35%), gordura do leite (12%), sebo (20%)
20	Araquídico	
22	Behênico	
24	Lignocérico	

Ácidos Graxos Insaturados

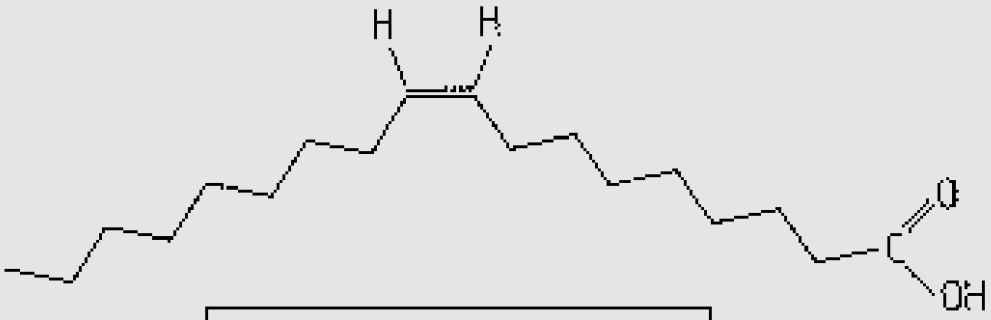
- Apresentam insaturações
- Predominam particularmente nas plantas superiores e em animais que vivem à baixas temperaturas
- Monoinsaturados, diinsaturados, ...polinsaturados
- Número de duplas aumenta, diminui o P.F.


Ácido esteárico
Ácido oleico
Ácido linoleico

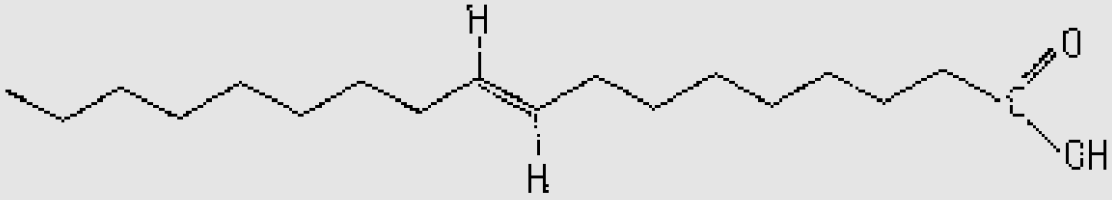


Adaptado de Araujo, DB (2014).

Isômeros *cis/trans*



Ácido Oléico (C 18:1 *cis*)



Ácido Elaídico (C18:1 *trans*)

Nomenclatura

- **Símbolo Numérico: C 18:0**
- Fórmula: CH_3-$(CH_2)_{16}$-COOH
- **Nome IUPAC: octadecanóico**
- Nome trivial: esteárico
- **Nomenclatura série ω (3, 6 e 9)**
- Insaturações: número em ( ) ou usando Δ

Ex.: C18:1 (9)/ C18:1$^{\Delta 9}$, 9-octadecenóico ou oléico

- **Nomenclatura *cis/trans*: (Z)-*cis* ou (E)-*trans***

Omega - 3,6,9

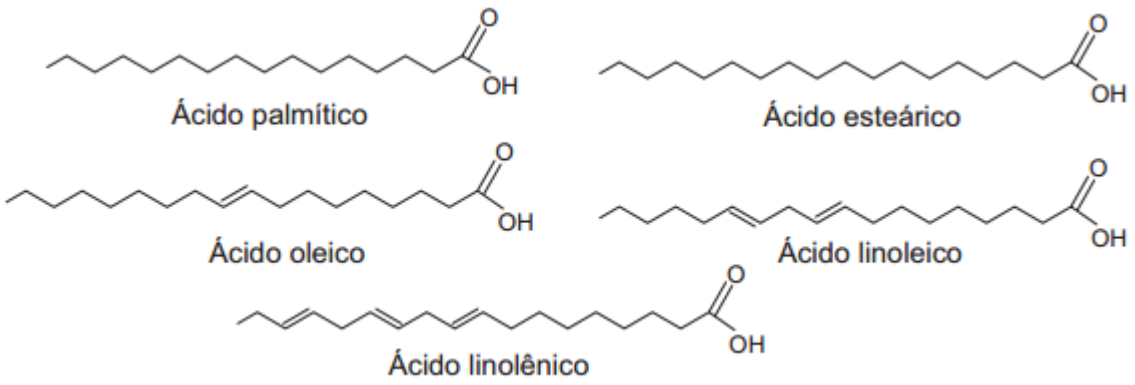


Figura 1: Estrutura dos ácidos ômega-6 e ômega-3

Monoinsaturados – série ϖ 9

Ácido oléico – C18:1 (9cis) – amplamente distribuído na natureza
Principal componente do azeite de oliva, gorduras animais, plantas produzem + que 10%.

Alimento	g de ácido oléico/100gda porção comestível
Azeite de oliva	72
Banha	41
Castanha do Pará	26
Óleo de milho	25
Óleo de soja	23
Manteiga	20

Monoinsaturados – série ϖ 9

- **Ácido elaídico – C18:1 (9 *trans*) –** gorduras de ruminantes, gorduras vegetais hidrogenadas (“shortening”)

Contribuem para aumentar o nível de colesterol sérico,
⇧ LDL, ⇩ HDL (como verificado com os AG saturados)

- **Ácido erúcico – C22:1** – família das *Crucíferas*, especialmente do gênero *Brassica*.

*Óleo de colza (superior 5%)**

⇩

Melhoramento genético

⇩

Canola (baixo erúcico)

** - acima 5% impróprio para fins comestíveis*

Ácidos Graxos Essenciais – série ϖ 6

Ácido linoléico – C18:2 (9,12) – presente no açafrão, girassol, soja e milho

Alimento	g de ácido linoléico/100gda porção comestível
Óleo de açafrão	73
Óleo de milho	57
Óleo de soja	51
Óleo de amendoim	29
Castanha do Pará	25

Série ϖ 6

- **Ácido γ-linolênico – C18:3 (9,12,15) –** Microalgas (10%) – *Spirulina platensis*, óleo de fígado de bacalhau, prímula.

- **Ácido araquidônico – C20:4 (5,8,11,14)** – Fontes animais, não excede 1%, comum nas membranas celulares, fígado, glândulas supra-renais.

Série ϖ 3

- **Ácido EPA – C20:5 – 5(Z), 8(Z), 11(Z), 14(Z), 17(Z) – eicosapentanóico.**

- **Ácido DHA – C22:6 – 4(Z), 7(Z), 10(Z), 13(Z), 16(Z), 19(Z) – docosahexaenóico.**

Peixes e crustáceos

Ácidos Graxos Incomuns

- Número ímpar de átomos de carbono (ex. margárico C17 e outros)
- Ácido ricinolêico – grupo hidroxila carbono 12, 87% óleo de mamona
- Ácido malválico (ácido 8,9-metileno-heptadec-8-enóico) – traços no algodão – sua presença em outros óleos indica fraudes com algodão

Triacilglicerol

- Produto da reação de uma molécula de glicerol (glicerina) + 3 moléculas de ácido graxo
- Características do AG
- A reação no sentido direto ($\rightarrow$) - reação de esterificação
- No sentido inverso ($\leftarrow$) – reação de hidrólise
- Monoacilglicerol/Diacilglicerol/Triacilglicerol
- Triacilglicerol simples (3 ácidos graxos iguais – triesteárico)
- Triacilglicerol misto (diferentes ácidos graxos)

Não-glicerídeos*

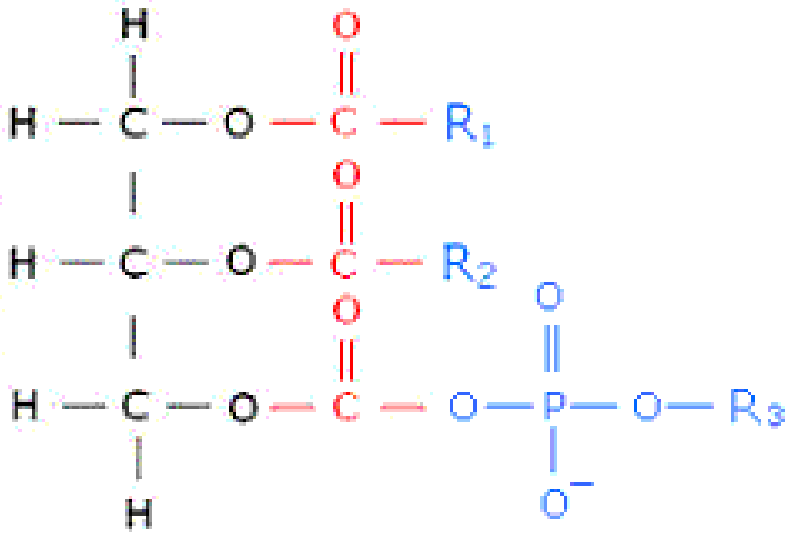
- Fosfatídios
- Esteróis
- Ceras
- Hidrocarbonetos incolores
- Corantes
- Tocoferóis (vit. E)
- Vitaminas lipossolúveis (A, D e K)

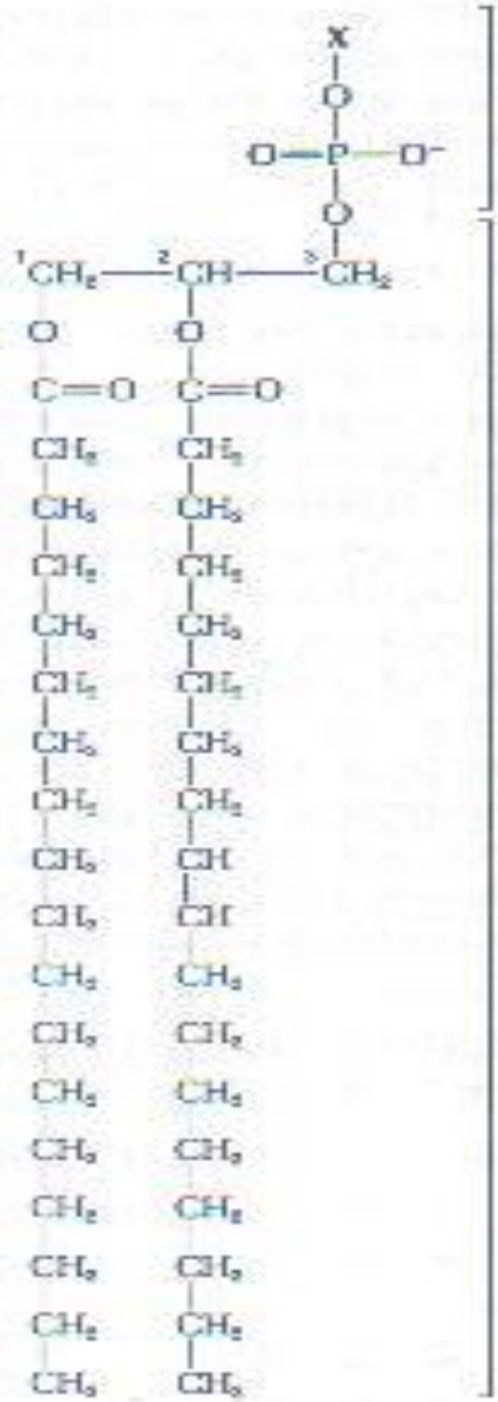
* - menos 5% - óleo bruto
  - menos 2% - refinado

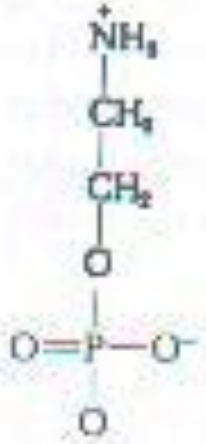
Fosfatídios

- Chamados de “Gomas”
- Grande parte dos óleos e gorduras brutos contém uma variedade de fosfatídios
- Característica destas moléculas: sítio hidrofílico e outro hidrofóbico
- A região hidrofílica é hidratada, os fosfatídios se insolubilizam

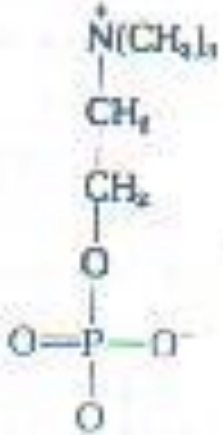
Ex.: Óleo de soja: 20% lecitina, 31% de cefalinas, 40% de fosfatidil inositol e outros.



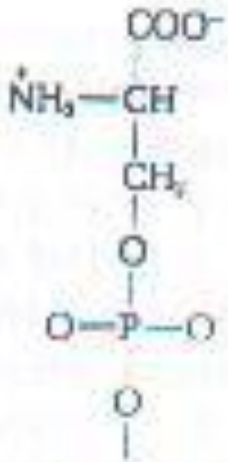

Cabeça polar
Caudas não-polares



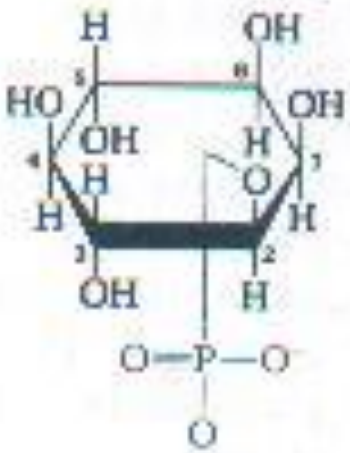
Fosfatidiletanolamina



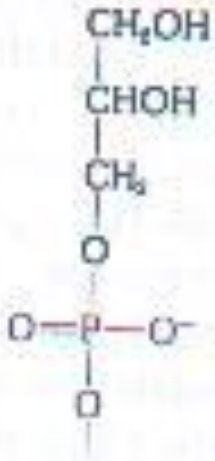
Fosfatidilcolina



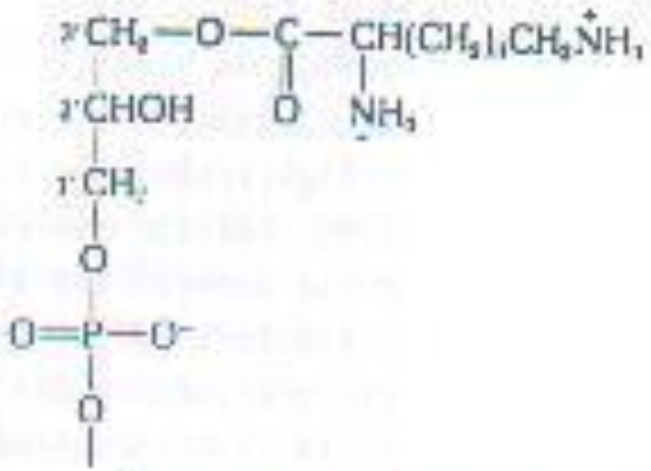
Fosfatidilserina



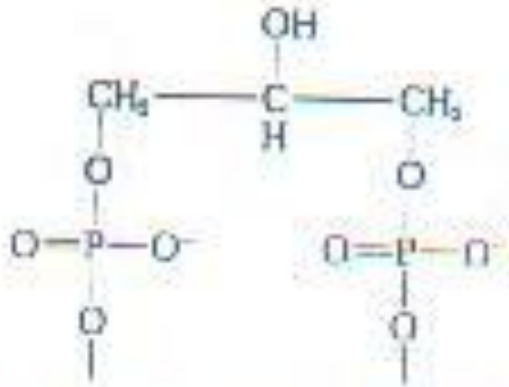
Fosfatidilinositol



Fosfatidilglicerol

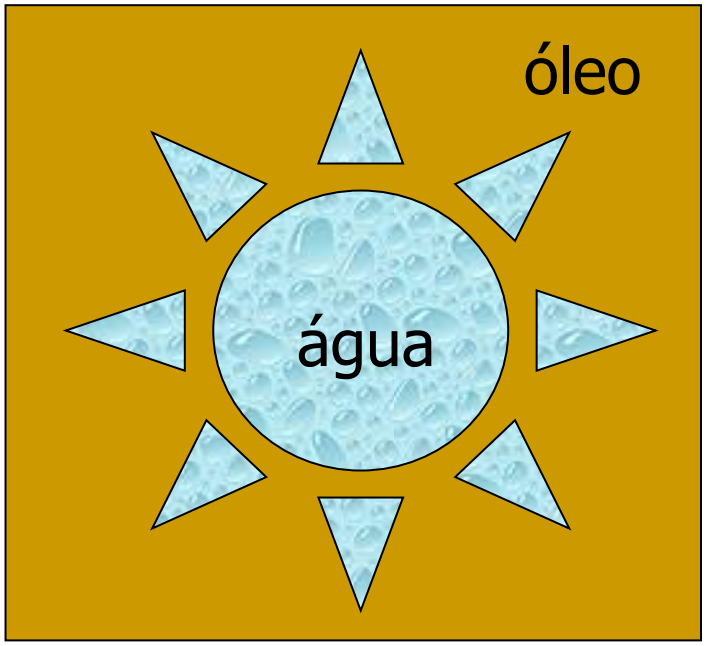


3'-O-Lisilfosfatidilglicerol



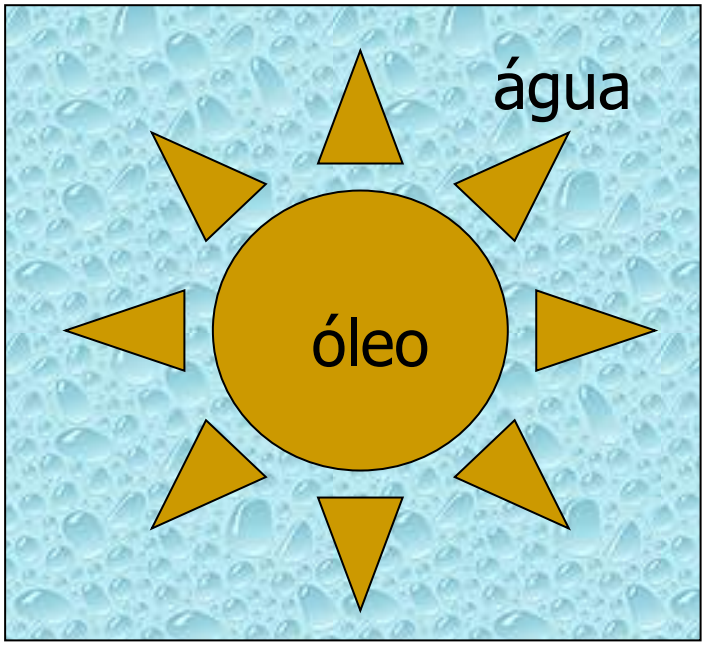
Cardiolipina (difosfatidilglicerol)

TIPOS DE EMULSÕES



Emulsão água/óleo

Não-polar (não-iônicos)



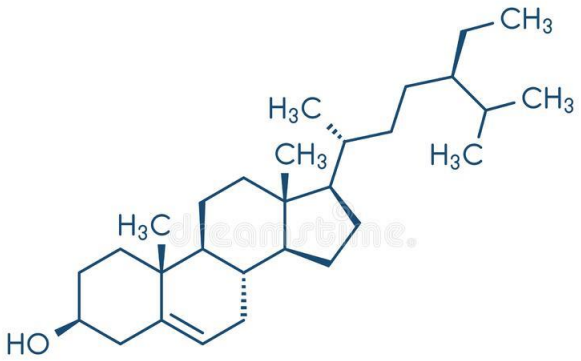
Emulsão óleo/água

Polar (iônico)

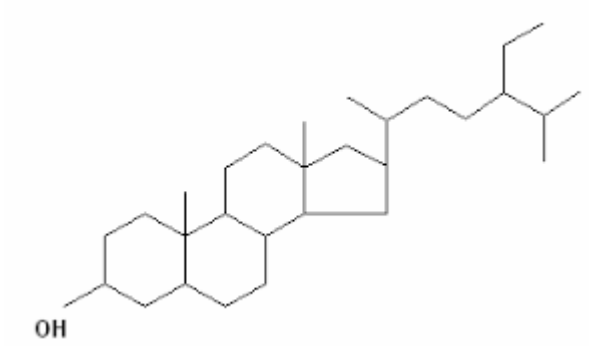
Fitoesteróis

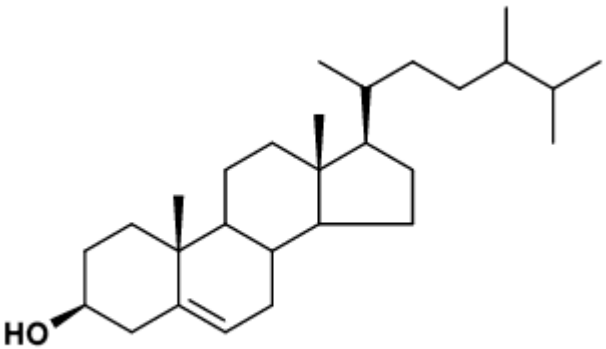
- Álcoois cristalinos de elevado ponto de fusão
- Esteróis de fonte vegetal – coletivamente chamados FITOSTERÓIS
- Ex.: β-sistosterol, campesterol e o estigmasterol
- Maior parte da matéria insaponificável - MI*
- No algodão 71% MI, soja 60% MI, palma

Fitoesteróis

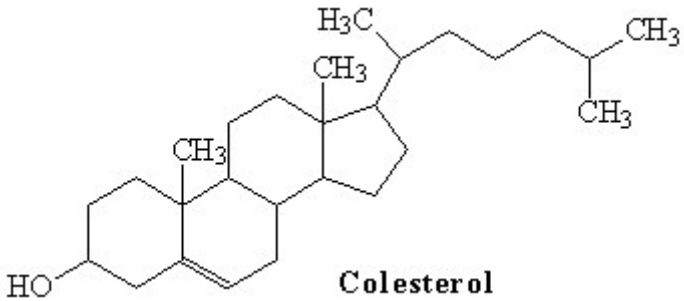


beta-sitosterol





Campesterol



Colesterol

Ceras

- Álcoois monohidroxílicos de longa cadeia hidrocarbonada
- Álcoois graxos – quase sempre esterificados com AG
- Ceras – são ésteres

CH_3-$(CH_2)_{15}$-OOC-$(CH_2)_{14}CH_3$
Palmitato de Cetila

Alguns óleos vegetais apresentam quantidade de ceras suficiente para torná-los turvos quando a temperatura ambiente é baixa.

Hidrocarbonetos Incolores

- Pequenas quantidades
- Hidrocarbonetos de longa cadeia saturados e insaturados
- Maior ocorrência é o esqualeno

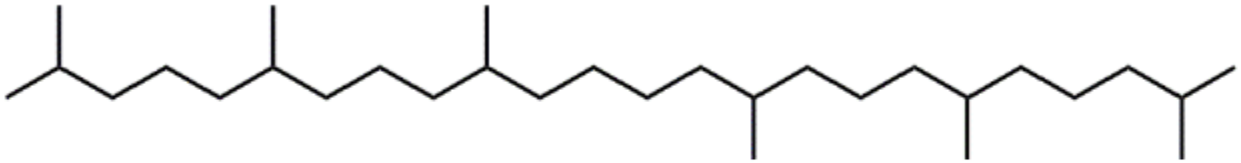
Ex.: oliva – 383mg/100g de óleo

milho - 28mg/100g de óleo

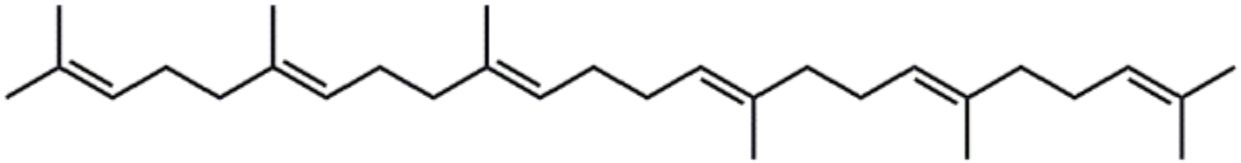
soja - 12mg/100g de óleo

algodão – 08mg/100g de óleo

Esqualeno



a) Esqualano



b) Esqualeno

Corantes

- Imprimem coloração aos óleos e gorduras
- **Destacam-se carotenóides e clorofilas**
- Carotenóides – amarelo/vermelho
- Clorofilas – cor verde
- Cultural – costume do consumidor
- Azeite de oliva – cor verde
- Azeite de dendê – laranja/vermelha
- Carotenóides – antioxidantes – pró-vitamina A

Tocoferóis (vit. E)

- Tocoferóis – vitamina E
- Antioxidante Natural
- No refino inevitável há perda

Óleo	Tocoferóis totais (%)
Algodão (bruto)	0,110
Algodão (refinado)	**0,086**
Amendoim (bruto)	0,052
Amendoim (refinado)	**0,048**
Soja (bruto)	0,168
Soja (refinado)	**0,094**

Vitaminas lipossolúveis (A, D e K)

- Óleos e gorduras são importantes fontes de vitaminas lipossolúveis
  - A, D, E e K
  - Conferem propriedades nutricionais
  - São afetada pela refino

Azeites

AZEITE NOVO
AZEITE NOVO
Divulgação / Gallo

AZEITE DE OLIVA
SUAVE
EXTRA VIRGEM
RESERVA
GALLO
GALLO
GALLO
GALLO

GALLO
Grande Escolha
COLHEITA DO ANO 2013
TIPO EXTRA VIRGEM
500ml
GALLO
AZEITE NOVO
1ª COLHEITA
2013.2014
GALLO
COLHEITA AO LUAR
TIPO EXTRA VIRGEM
500ml
GALLO
COLHEITA MADURA
TIPO EXTRA VIRGEM
500ml

Grande Escolha
MOMENTS
momentos da colheita
MOMENTS
momentos da colheita